

METHOD FOR RECOVERING VALUABLE METAL AND CALCIUM FLUORIDE FROM WASTE LIQUID OF PICKLING STAGE

Publication number: JP7188793

Publication date: 1995-07-25

Inventor: KATAYAMA KENICHI; FUKUDA TOMIYA

Applicant: NISSHIN STEEL CO LTD

Classification:

- **international:** **C01F11/22; C22B7/00; C01F11/00; C22B7/00;** (IPC1-7): C22B7/00; C01F11/22

- **European:**

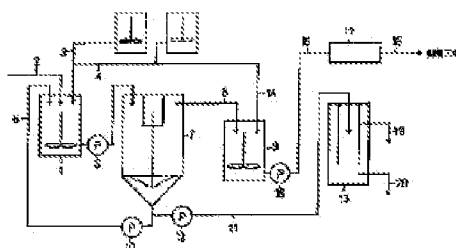
Application number: JP19930349038 19931228

Priority number(s): JP19930349038 19931228

Report a data error here

Abstract of JP7188793

PURPOSE: To efficiently recover sludge contg. a sulfur-component at a lower ratio and contg. valuable metal oxides at a high concn. by adding CaCl_2 and inoculating agent to a waste liquid of pickling, adjusting this waste liquid to correct pH and neutralizing and dehydrating a supernatant from which formed precipitate is removed. **CONSTITUTION:** Part 5 of the precipitate is supplied as the inoculating agent together with the waste liquid 2 of a pickling stage contg. metal ions of Fe, Ni, Cr, etc., and Fe^{2+} , sulfuric acid or sulfurous acid ions, etc., and an alkali 4 contg. CaCl_2 , 3, Ca into a pH adjusting vessel 1. The pH of the waste liquid 2 is adjusted to 1.0 to 3.0 in this vessel to form the precipitate contg. F and S. This precipitate is separated by a thickener 7 and part thereof is added as the inoculating agent 5 to the waste liquid 2 to promote the formation of the precipitate. The remaining part is sent to a floatation separating machine 13 where CaF_2 is recovered as floating ore 19. On the other hand, the supernatant 8 of the thickener 7 is neutralized by the alkali 14 in a neutralizing vessel 9. The metal hydroxide 15 formed in such a manner is dehydrated and heat treated in a dehydrating stage 17, by which the high-concn. sludge 18 of the valuable metal oxides, such as Ni and Cr, contg. the S-component at a lower ratio is obtd.



.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-188793

(43)公開日 平成7年(1995)7月25日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 B 7/00	H			
C 0 1 F 11/22		9040-4G		

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-349038

(22)出願日 平成5年(1993)12月28日

(71)出願人 000004581

日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

(72)発明者 片山 賢一

山口県新南陽市野村南町4976番地 日新製
鋼株式会社鉄鋼研究所内

(72)発明者 福田 富也

広島県呉市昭和町11番1号 日新製鋼株式
会社鉄鋼研究所内

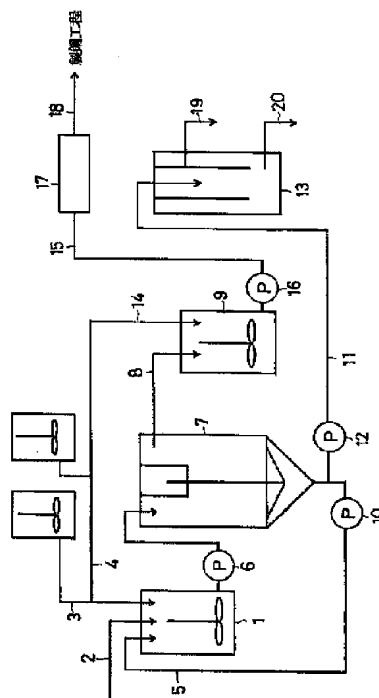
(74)代理人 弁理士 和田 憲治 (外1名)

(54)【発明の名称】 酸洗工程の廃液から有価金属とフッ化カルシウムを回収する方法

(57)【要約】

【目的】 ステンレス鋼の酸洗工程から排出された廃液の如き鉄、ニッケル、クロムの金属イオンとフッ素イオン、硫酸イオン等を含有する酸性の液体から、ニッケル、クロムなどの有価金属酸化物を高濃度に含有するスラッジを、硫黄分の含有濃度が低い状態で効率よく回収する。

【構成】 主として鉄、ニッケル、クロムの金属イオンとフッ素イオン、硫酸イオン及び／または亜硫酸イオンを含有している酸洗工程の廃液に塩化カルシウムを添加すると共に、該廃液のpHを1.0～3.0の範囲に調整することによってフッ素分と硫黄分を含有する沈澱物を生成させて上澄み液と沈澱物とに分離し、次いで該上澄み液を中和させ、硫黄分の含有濃度が低いニッケル、クロムの金属酸化物含有スラッジを回収する方法であって、上記沈澱物を生成させるに際し、予め得られた上記沈澱物の一部を接種剤として該廃液中に添加して該沈澱物の生成を促進させる構成としたことを特徴とする酸洗工程の廃液から有価金属を回収する方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 主として鉄、ニッケル、クロムの金属イオンとフッ素イオン、硫酸イオン及び／または亜硫酸イオンを含有している酸洗工程の廃液に塩化カルシウムを添加すると共に、該廃液のpHを1.0～3.0の範囲に調整することによってフッ素分と硫黄分を含有する沈澱物を生成させて上澄み液と沈澱物とに分離し、次いで該上澄み液を中和させ、硫黄分の含有濃度が低いニッケル、クロムの金属酸化物含有スラッジを回収する方法であって、上記沈澱物を生成させるに際し、予め得られた上記沈澱物の一部を接種剤として該廃液中に添加して該沈澱物の生成を促進させる構成としたことを特徴とする酸洗工程の廃液から有価金属を回収する方法。

【請求項2】 主として鉄、ニッケル、クロムの金属イオンとフッ素イオン、硫酸イオン及び／または亜硫酸イオンを含有している酸洗工程の廃液に塩化カルシウムを添加すると共に、該廃液のpHを1.0～3.0の範囲に調整することによってフッ素分と硫黄分を含有する沈澱物を生成させて上澄み液と沈澱物とに分離し、次いで該沈澱物を懸濁させたパルプに対して浮遊選鉱を行うことにより該沈澱物中のフッ化カルシウムを回収する方法であって、該浮遊選鉱において、パルプのpHを9.0～11.0の範囲に調整し、かつ陰イオン性捕収剤を添加することを特徴とする酸洗工程の廃液からフッ化カルシウムを回収する方法。

【請求項3】 主として鉄、ニッケル、クロムの金属イオンとフッ素イオン、硫酸イオン及び／または亜硫酸イオンを含有している酸洗工程の廃液に塩化カルシウムを添加すると共に、該廃液のpHを1.0～3.0の範囲に調整することによってフッ素分と硫黄分を含有する沈澱物を生成させて上澄み液と沈澱物とに分離し、次いで該沈澱物を懸濁させたパルプに対して浮遊選鉱を行うことにより該沈澱物中のフッ化カルシウムを回収する方法であって、該浮遊選鉱において、パルプのpHを5.5～9.5の範囲に調整し、かつ陽イオン性捕収剤を添加することを特徴とする酸洗工程の廃液からフッ化カルシウムを回収する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、例えばステンレス鋼の酸洗工程において排出された廃液の如き、主として鉄、ニッケル、クロムの金属イオンとフッ素イオン、硫酸イオン及び／または亜硫酸イオン（以下「硫酸イオン等」という）を含有する酸性の廃液から、鉄鋼材料として有用なニッケル、クロムなどの有価金属を硫黄分の含有濃度が低い酸化物スラッジの状態では回収する方法に関し、更に該液体からフッ化カルシウムを回収する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 酸洗工程から排出された廃液のような金

属イオンと硫酸イオン等を含有する酸性液中から工業的に金属分を回収する方法として、該酸性液にアルカリを添加して中和させることにより、液中の金属を一度にまとめて沈澱させる方法、あるいはアルカリを少量ずつ添加して徐々に中和させることにより、各種の金属イオンを段階的に沈澱させて分離回収する方法が従来公知である。添加するアルカリには、例えば消石灰のような安価なカルシウム塩が一般に使用される。

【0003】 ここで、特開昭50-6574号において、消石灰または生石灰を用いてクロム及び硫酸、フッ酸を含有する廃酸から有価な固形成形物を生成する処理方法が開示されている。また、特公昭51-19439号において、硫酸酸性アンモニウム溶液から、カルシウム塩及び塩化カルシウムを用いて石膏ボード用焼石膏原料を合成する方法が開示されている。更に本出願人が先に出願した特願平4-296577号において、予め液体中の硫酸イオンや亜硫酸イオンを硫酸カルシウムのような溶解度の低い化合物として固定、除去してから、上澄み液を中和させることにより硫黄含有量の少ない低硫スラッジを得る方法が出願されている。

【0004】 その他、特にニッケル、コバルト等の金属イオンを含有する酸性の液体中から、溶媒抽出や逆抽出によってそれらの金属を個別に分離し、硫黄分等の不純物の含有率の低い金属または金属酸化物を回収する方法も考えられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 以上の処理方法において回収された沈澱物やスラッジが資源として再利用できることが、省資源化をはかる上で望ましい。しかし、鉄、ニッケル、クロムなどの金属イオンとフッ素イオン、硫酸イオン等を含んでいる液体中にアルカリを添加して金属分を一度にまとめて沈澱させた場合、沈澱物は金属分に硫酸カルシウム（石膏）やフッ化カルシウム等が混合した形で得られることとなる。このようにして得られた沈澱物は、鉄鋼原料として有価なニッケルやクロムを含有し、また場合によっては精錬作業上のフラックスとして利用できるフッ化カルシウムを含有しているにも関わらず、同時に有害な硫黄分を多量に含有しているために、鉄鋼原料やフラックスとして再利用するには脱硫処理が必要となり、コストがかかるといった問題がある。また、硫黄分が多いゆえに、その使用量が厳しく制限されるという問題もある。

【0006】 また、液体中にアルカリを少量ずつ添加して徐々に中和させることにより、各種の金属イオンを段階的に沈澱させて分離回収する方法によっても、何れかの金属と硫黄が共沈することによって硫黄分と金属分の混合した沈澱物が生成されるため、先と同様の問題が生じる。

【0007】 そして、特開昭50-6574号の処理方法を鉄、クロム、ニッケル等の金属分を含有する液体に

ついて実施した場合に得られる固形成形物は、金属分と硫酸カルシウムの混合物となり、固形成形物をそのまま鉄鋼原料として利用することは不可能である。更に、特公昭51-19439号の方法は硫酸酸性アンモニウム溶液を対象としたものであって、鉄の含有率が高く、クロムやニッケル等の金属分を含有する液体には適用することはできないので、この方法は鉄鋼原料として有価な金属分を多く含有する液体には適用できない。

【0008】一方、本出願人が先に出願した特願平4-296577号の方法は、予め液体中の硫酸イオン等を硫酸カルシウムや亜硫酸カルシウムのような溶解度の低い化合物として固定、除去してからスラッジを得るようにしているので、上述の特開昭50-6574号の処理方法や特公昭51-19439号の方法に比べて、鉄鋼原料として有価な金属が損失するのを少なくでき、硫黄含有率の低いスラッジを得ることができるといった利点がある。しかし、この方法にあっては液中の硫酸イオン等の濃度が低い場合には、塩化カルシウム等の硫黄分固定剤を過剰に添加する必要がある、これにより処理コストの上昇、塩素濃度の上昇による金属イオンの沈澱効率の低下といった問題が生じる。また、液中に多量の鉄イオンが存在する場合には、得られるスラッジ中の鉄の含有率が高くなって、クロムやニッケル濃度の高い有用な鉄鋼原料を効率よく回収できないといった欠点がある。

【0009】その他、溶媒抽出や逆抽出によって液体中からニッケルやコバルト等の金属を個別に分離、回収する方法は、硫黄等の不純物の含有率は低くできるものの、抽出に用いる薬剤が高価であり、コストが高く、工業的に利用し難いという欠点がある。

【0010】従って、本発明はステンレス鋼の酸洗工程から排出された廃液の如き鉄、ニッケル、クロムの金属イオンとフッ素イオン、硫酸イオン等を含有する酸性の液体から、ニッケル、クロムなどの有価金属酸化物を高濃度に含有するスラッジを、硫黄分の含有濃度が低い状態で効率よく回収することを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、主として鉄、ニッケル、クロムの金属イオンとフッ素イオン、硫酸イオン及び／または亜硫酸イオンを含有している酸洗工程の廃液に塩化カルシウムを添加すると共に、該廃液のpHを1.0～3.0の範囲に調整することによってフッ素分と硫黄分を含有する沈澱物を生成させて上澄み液と沈澱物とに分離し、次いで該上澄み液を中和させ、硫黄分の含有濃度が低いニッケル、クロムの金属酸化物含有スラッジを回収する方法であって、上記沈澱物を生成させるに際し、予め得られた上記沈澱物の一部を接種剤として該廃液中に添加して該沈澱物の生成を促進させる構成としたことを特徴とする酸洗工程の廃液から有価金属を回収する方法が提供される。

【0012】また、この方法において上澄み液と沈澱物

との分離によって得られた沈澱物を懸濁させたパルプに対して浮遊選鉱を行うことにより該沈澱物中のフッ化カルシウムを回収する方法であって、該浮遊選鉱において、パルプのpHを9.0～11.0の範囲に調整し、かつ陰イオン性捕収剤を添加することを特徴とする方法、及び該浮遊選鉱において、パルプのpHを5.5～9.5の範囲に調整し、かつ陽イオン性捕収剤を添加することを特徴とする方法が併せて提供される。

【0013】（発明の詳細）例えば、ステンレス鋼の酸洗設備においては、硫酸、フッ酸、硝酸などの酸を用いて鋼表面の酸洗が行われる。この酸洗設備から排出される廃液は、主として鉄、ニッケル、クロムの金属イオンとフッ素イオン、硫酸イオン等を含有する液体である。本発明はこのように金属イオンとフッ素イオン、硫酸イオン等を含有する液体から硫黄分の含有濃度が低い有価金属酸化物含有スラッジとフッ化カルシウムを回収する方法に関するものである。以下、図面を参考にして本発明の構成を詳述する。

【0014】図1に示すように、pH調整槽1に金属イオンとフッ素イオン、硫酸イオン等を含有する廃液2が導入される。廃液2は、例えばステンレス鋼の酸洗設備から排出された廃液の如き、主として鉄、ニッケル、クロムの金属イオンとフッ素イオン、硫酸イオン等を含有する液体である。この廃液2に、先ず第1段階として、塩化カルシウム3を添加し、また必要によりアルカリ4を添加して、廃液2のpHが1.0～3.0の範囲となるように調整しながら、フッ素分と硫黄分を含有する沈澱物を生成させる。また、後述するシックナー7で分離された沈澱物の一部5を接種剤として廃液2に添加し、沈澱物の生成を促進させる。塩化カルシウム3は硫黄分固定剤として用いられるもので、粉末状と水溶液状の何れを用いてもよい。また、アルカリ4は廃液2のpHを1.0～3.0の範囲に調整するために、必要に応じて用いられる。アルカリ4には、例えば石灰乳、消石灰、生石灰のようなカルシウム分を含有するアルカリや炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムのような炭酸ガスを発生する炭酸塩が好適に利用される。

【0015】この第1段階において廃液2のpHを1.0～3.0の範囲に調整することとしたのは次の理由による。即ち、廃液2のpHが3.0を超えると、クロム分の沈澱量が著しく増加し、更にこのクロム分の沈澱に伴ってニッケルなどの他の金属分も多量に沈澱してしまう恐れがある。一方、フッ化カルシウムの沈澱物を生成させるにはpHが高いほど良く、廃液2のpHが1.0未満の範囲ではフッ化カルシウムの沈澱物生成率は低く、フッ素分を十分に除去できなくなる。また、本発明方法において最終的に回収される金属酸化物含有スラッジ中のクロム、ニッケルの金属酸化物濃度を高くするためには、この第1段階の操作において鉄分をなるべく沈澱させることが好ましく、鉄分の沈澱物を生成させるた

めにはpHが1.0を超える範囲とする必要がある。一方、予め廃液2中に空気を混入させることによって、廃液2中の鉄分を十分に酸化処理しておけば、pHが3.0以下の範囲で95%以上の鉄分を沈殿させることが可能となる。よって、フッ素分と硫黄分を含有する沈殿物を生成させることを目的とするこの第1段階においては、廃液2のpHを1.0～3.0の範囲に調整することとした。

【0016】この第1段階において、廃液2中にイオンとして存在している硫黄分とフッ素分を十分に沈殿させて除去するためには、塩化カルシウム3の添加量（もし、カルシウム分を有するアルカリ4が添加される場合には塩化カルシウム3及びカルシウム分を有するアルカリ4の添加量）は、それらに含有されているカルシウム分が廃液2中に含まれている硫黄分及びフッ素分の全部と化合沈殿して硫酸カルシウム及び／または亜硫酸カルシウム（以下「硫酸カルシウム等」という）とフッ化カルシウムを形成するのに必要な反応当量以上とすることが望ましい。但し、それらの添加量をあまり多くするとコストが上昇し、また、大量の塩化カルシウム3を添加することによって廃液2中の塩素濃度が上昇し、次の第2段階においてクロム、ニッケルの金属水酸化物を沈殿させる際の効率が低下するといった問題が生じる。よって、塩化カルシウム3及びアルカリ4の添加量は、それらに含有されているカルシウム分が廃液2中の硫黄分とフッ素分との反応当量以上の範囲で最小限とするのがよい。

【0017】また、硫酸カルシウム等の溶解度は温度が高いほど小さいので、硫黄分の除去率を高めるために、第1段階の操作はなるべく高温で行うのが好ましい。例えば、ステンレス鋼の焼鈍酸洗設備から排出された直後の廃液の温度は50℃以上になっているので、焼鈍酸洗設備から排出された廃液の温度が低下する前にpH調整槽1に導入してpHを1.0～3.0の範囲に調整し、塩化カルシウム3を添加して、沈殿反応を行わせると効率的である。

【0018】また、第1段階の操作においてクロム、ニッケルの金属イオンの沈殿損失を少なく保ちながら、鉄分をより多く沈殿除去することを望むならば、塩化カルシウム3を添加するに先立って、廃液2中に空気を導入するなどして曝気等の酸化処理を行い、廃液2中に存在している鉄イオンを酸化させて、すべて第二鉄イオンに変化させておくと良い。第二鉄イオンはpHが低い範囲でも沈殿除去されやすいので、すべて第二鉄イオンにしておけばpHが1.0～3.0の範囲内のなるべく低いpH値において鉄分を十分に沈殿させることが可能となる。pH値が低いほどクロム分の沈殿量は少なく済み、クロム分の沈殿に伴って生ずるニッケル分の沈殿物量も少なくなるから、このように第1段階の操作を行うpH値を極力低くできるようにすれば、クロム分とニッ

ケル分の損失量を極力少なくすることが可能となる。

【0019】また、アルカリ4が添加された場合には、廃液2中において局所的なpH上昇が起きることによって、その近傍に存在するクロム分やニッケル分が沈殿し、有価金属の損失が発生するといった事態が生じる恐れがある。このような事態を防止するためには、炭酸カルシウムや炭酸マグネシウム等の炭酸塩をアルカリ4として用い、炭酸ガスを発生させることによってかかる事態の発生を防止する方法も有効である。

【0020】そして、この第1段階においては、pH中和槽1の廃液2中に塩化カルシウム3及び必要によりアルカリ4が添加されると共に、後述するシックナー7において既に分離された沈殿物の一部5が接種剤として添加される。これにより、廃液2中に添加された沈殿物の一部5が核となって、沈殿物の生成が促進され、例えば廃液2中の鉄イオン濃度やフッ素イオン、硫酸イオン等の濃度が希薄な場合であっても良好に沈殿物が生成されるようになる。

【0021】なお、第1段階においては、廃液2中に塩化カルシウム3及び必要によりアルカリ4を添加することによって水酸化鉄の沈殿物を得ると同時に、硫酸カルシウム等とフッ化カルシウムの沈殿物を得るものであるが、フッ化カルシウムの溶解度は硫酸カルシウム等の溶解度に比べてかなり低いので、廃液中では先ず最初にフッ化カルシウムの沈殿物が生成されることとなる。このようにフッ化カルシウム沈殿物が生成されると、それに伴っていわゆる共沈現象が生じ、硫酸カルシウム等も沈殿物として容易に析出されるようになる。このように、廃液中にフッ素イオンが含有されていることにより、硫黄分の沈殿物が効率よく生成されるようになっている。

【0022】しかして、pH調整槽1において必要によりアルカリ4を添加し、廃液2のpHを1.0～3.0の範囲に調整しながら塩化カルシウム3を添加すると共に、予め得ていた沈殿物の一部5を添加することによって、フッ素分と硫黄分を含有する沈殿物を十分に生成させた後、ポンプ6によって、pH調整槽1内の廃液2は沈殿物と上澄み液が混合したスラリー状態のまま、次のシックナー7に導入される。

【0023】そして、シックナー7においては沈殿物と上澄み液との固液分離が行われ、上澄み液8は中和槽9に導入される。また、シックナー7において分離された沈殿物の一部5は、ポンプ10の稼働によって再びpH調整槽1に戻され、後続して処理されるべくpH調整槽1に導入された廃液2中に添加されることにより、後続の行程において沈殿物生成を促進させる接種剤としての役割を果たす。一方、沈殿物の残部11は、ポンプ12の稼働によって浮遊選鉱機13に導入される。

【0024】次に、中和槽9においては、第2段階として上澄み液8にアルカリ14が添加され、中和処理が行われる。この中和処理によって、上澄み液8中にイオン

として溶解していたニッケル、クロムの金属分が金属水酸化物となって沈殿し、回収される。上述したように第1段階において予めカルシウム分を反応当量以上にさせる量の塩化カルシウム3（もし、カルシウム分を有するアルカリ4が添加されている場合には塩化カルシウム3及びカルシウム分を有するアルカリ4）が添加されたことによって、既に硫黄分とフッ素分が十分に沈殿除去されているので、この第2段階においては、硫黄分の含有濃度の低いニッケル、クロムの金属水酸化物を得ることができる。この第2段階において上澄み液8に添加されるアルカリ14には、水酸化カルシウム、生石灰等のカルシウム塩の他、水酸化マグネシウム、苛性ソーダ等の強いアルカリも用いることができる。図示の例では第1段階においてpH調整槽1に添加されるアルカリ4とアルカリ14を共用する構成になっている。なお、この第2段階において金属水酸化物を沈殿させた後に残った濾液が塩化カルシウム水溶液となるようにアルカリ14の種類を選択すれば、その濾液を濃縮したものを、第1段階においてpH調整槽1に添加される硫黄固定剤として再び活用することも可能となる。

【0025】こうして回収した金属水酸化物15はポンプ16の稼働によって送られて、フィルタープレス、乾燥、加熱等の脱水工程17を経ることにより、金属酸化物含有スラッジ18が得られる。こうして得られた金属酸化物含有スラッジ18は硫黄分の含有量が少なく、製鋼工程におけるニッケル、クロム源として好適に利用される。かくして、ステンレス鋼の酸洗工程から排出された廃液のように、金属イオンとフッ素イオン、硫酸イオン等を含有する廃液中から有価金属資源を回収して再利用することが可能となり、省資源化がはかられる。

【0026】次に、浮遊選鉱機13においては、第3段階として浮遊選鉱によるフッ化カルシウムの回収が行われる。即ち、シックナー7において濃縮された沈殿物の残部11が浮遊選鉱機13に導入されると、沈殿物の残部11は先ず水に懸濁され、これによりパルプが作られる。そして、このパルプ中に細かい気泡が導入され、浮遊選鉱が行われる。こうして気泡の表面に付着したフッ化カルシウム粒子はパルプの液面に浮上し、フッ化カルシウムが浮鉱19として回収される。

【0027】ここで、沈殿物の残部11は水酸化鉄、硫酸カルシウム等、及びフッ化カルシウムを含有した混合物で構成されている。この第3段階においてフッ化カルシウムを回収する手段として、各混合要素の比重差を利用した比重選鉱を行うことも考えられるが、厳密にはこれら水酸化鉄、硫酸カルシウム等、及びフッ化カルシウムの沈殿生成条件はそれぞれ異なっているために沈殿物

の残部11は組成が不均一な混合粒子によって構成されており、それぞれの化合物の濃縮部が存在した状態になっている。そこで、本発明においては浮遊選鉱を行うことによってフッ化カルシウム濃縮部を回収することとした。

【0028】また、浮遊選鉱を行う際に、フッ化カルシウム粒子を気泡に付着しやすくさせるためにパルプ中に捕収剤が添加されるが、沈殿物に含まれているフッ化カルシウム、硫酸カルシウム、及び水酸化鉄の表面電位の特性から、陰イオン性捕収剤を用いる場合はパルプのpHを9.0～11.0の範囲に調整し、また、陽イオン性捕収剤を用いる場合はパルプのpHを5.5～9.5の範囲に調整することによって、効率よくフッ化カルシウム濃縮部を浮鉱19として回収することが可能となる。

【0029】しかし、この第3段階において回収されたフッ化カルシウムは不純物として若干の硫酸カルシウムや鉄分を含有しているものの、製錬用フラックスとして十分に利用することができるものである。一方、こうしてフッ化カルシウムが回収された沈殿物の残部は沈鉱20として回収される。この沈鉱20は硫酸カルシウム等と水酸化鉄を多く含んでおり、さらに分離を行って硫酸カルシウムを回収すれば、建材用の石膏として活用することも可能となる。なお、沈鉱20は廃棄処分しても良い。

【0030】

【実施例】以下に、本発明の実施例を説明する。

（実施例1）硫酸酸洗設備から排出された廃液と、硝酸フッ酸酸洗設備から排出された廃液の混合液（Fe：30.2g/リットル、Ni：2.7g/リットル、Cr：5.7g/リットル、 SO_4^{2-} ：8.6g/リットル、 F^- ：2.5g/リットル、 NO_3^- ：3.3g/リットル）を導入したpH調整槽にCaCl₂水溶液（35%）を、反応当量の1.1倍量加えながら石灰乳（Ca(OH)₂）を添加し、廃液のpHを1.1に調整して沈殿を生成させた。この時、既にシックナーで濃縮した沈殿物の一部を接種剤としてpH調整槽に循環添加しながら沈殿生成を行った。

【0031】次いで、シックナーにおいて沈殿物と分離させた上澄み液を中和槽に導入し、これに石灰乳を添加して中和し、pHを8にして、金属水酸化物を沈殿させた。これを脱水して脱水ケーキとして回収し、乾燥して、金属酸化物含有スラッジを得た。得られた金属酸化物含有スラッジの組成とCr、Ni回収率を表1に示す。

【0032】

【表1】

	金属酸化物含有スラッジの組成(重量%)					Cr回収率 (%)	Ni回収率 (%)
	S分含有量	CaF ₂	Cr濃度	Ni濃度	Fe濃度		
実施例1	0.76	1.27	15.1	7.2	3.2	95	98
実施例2	1.3	1.9	21.6	14.3	4.6	91	95
比較例1	3.1	3.5	8.6	4.1	41.9	98	99
比較例2	1.4	3.5	20.9	4.1	5.0	30	40

【0033】実施例1の金属酸化物含有スラッジは、硫黄分含有量とCaF₂含有量が共に低く、Cr濃度とNi濃度が何れも高いものとなった。また、Cr回収率とNi回収率は何れも90%以上の高い値であった。

【0034】(実施例2)実施例1と同様に、硫酸酸洗設備から排出される廃液と硝酸フッ酸酸洗設備から排出される廃液の混合液(Fe:30.2g/リットル、Ni:2.7g/リットル、Cr:5.7g/リットル、SO₄²⁻:8.6g/リットル、F⁻:2.5g/リットル、NO₃⁻:3.3g/リットル)をpH調整槽に導入し、予めpH調整槽において廃液中に空気を導入することにより廃液中のFeイオンを酸化させた。この廃液を保温剤と電気ヒーターにより80℃に保持したまま、CaCl₂(35%)を反応当量の1.1倍量加えると共に、CaCO₃を添加してpHを2.8に調整し、沈澱を生成させた。この時、既にシックナーで濃縮した沈澱物の一部を接種剤としてpH調整槽に戻しながら沈澱生成を行った。

【0035】次いで、シックナーにおいて沈澱物と分離させた上澄み液を中和槽に導入し、これに石灰乳を添加して中和し、pHを8にして、金属水酸化物を沈澱させた。これを脱水設備で濾過して脱水ケーキとして回収し、乾燥して、金属酸化物含有スラッジを得た。得られた金属酸化物含有スラッジの組成とCr、Ni回収率を表1に示す。

【0036】実施例2の金属酸化物含有スラッジは、硫黄分含有量とCaF₂含有量とFe濃度が何れも低く、Cr濃度、Ni濃度が共に高いものとなった。また、Cr回収率とNi回収率は何れも90%以上の高い値であった。実施例2の金属酸化物含有スラッジは、実施例1の金属酸化物含有スラッジに比べて、Fe濃度が低い点が特徴的である。

【0037】(実施例3)実施例1において、pH調整槽内の沈澱物濃度を上昇させた後、シックナーにおいて上澄み液と分離させたスラリー状の沈澱物の一部を浮遊選鉱機へ導入した。浮遊選鉱機において、バルブ濃度を10%に調整し、これにNaOHを添加してpHを10に調整した。そして、陰イオン性捕収剤としてオレイン酸ソーダ、起泡剤としてパイン油を用いて、バブリング(気泡の導入)を30分間行い、浮遊選鉱を行った。得られた浮鉱(フロス)を回収し、乾燥後、組成を分析し

たところ、純度90%のCaF₂粉が得られていたことが分かった。

【0038】(実施例4)実施例3と同様に、実施例1のシックナーにおいて上澄み液と分離させたスラリー状の沈澱物を浮遊選鉱機へ導入した。浮遊選鉱機において、バルブ濃度を10%に調整すると共に、pHを7.0に調整した。そして、陽イオン性捕収剤としてドデシルアミンを用いて、バブリングを30分間行い、浮遊選鉱を行った。得られた浮鉱を回収し、乾燥後、組成を分析したところ、純度85%のCaF₂粉が得られていたことが分かった。

【0039】(比較例1)実施例1と同様に、硫酸酸洗設備から排出される廃液と硝酸フッ酸酸洗設備から排出される廃液の混合液(成分は実施例1と同じ)をpH調整槽に導入し、CaCl₂(35%)を反応当量の1.1倍量加えながら石灰乳を添加し、pHを0.5に調整して沈澱を生成させた。反応は廃液温度30℃の条件で行った。次いで、シックナーにおいて沈澱物と分離させた上澄み液を中和槽に導入し、これに石灰乳を添加して中和し、pHを8にして、金属水酸化物を沈澱させた。この金属水酸化物を脱水設備で濾過して脱水ケーキとして回収し、乾燥して、金属酸化物含有スラッジを得た。得られた金属酸化物含有スラッジの組成とCr、Ni回収率を表1に示す。

【0040】比較例1の金属酸化物含有スラッジのCr回収率とNi回収率は何れも90%以上の高い値となったものの、硫黄含有量とCaF₂含有量も多くなった。また、Fe濃度も40%以上になった。

【0041】(比較例2)実施例1と同様に、硫酸酸洗設備から排出される廃液と硝酸フッ酸酸洗設備から排出される廃液の混合液(成分は実施例1と同じ)をpH調整槽に導入し、CaCl₂(35%)を反応当量の1.1倍量加えながら石灰乳を添加し、pHを3.2に調整して沈澱を生成させた。反応は廃液温度30℃の条件で行った。次いで、シックナーにおいて沈澱物と分離させた上澄み液を中和槽に導入し、これに石灰乳を添加して中和し、pHを8にして、金属水酸化物を沈澱させた。この金属水酸化物を脱水設備で濾過して脱水ケーキとして回収し、乾燥して、金属酸化物含有スラッジを得た。得られた金属酸化物含有スラッジの組成とCr、Ni回収率を表1に示す。

【0042】比較例2の金属酸化物含有スラッジの硫黄含有量とCaF₂含有量は何れも低いものの、Cr回収率は30%であり、またNi回収率は40%であり、回収率が何れも低い値となった。

【0043】

【発明の効果】本発明によれば、ステンレス鋼の酸洗設備から排出された廃液の如き、主として鉄、ニッケル、クロムの金属イオンとフッ素イオン、硫酸イオン及び／または亜硫酸イオンを含有する酸性の廃液から、鉄鋼材料として有用なニッケル、クロムなどの有価金属酸化物 10

を高濃度に含有するスラッジを、硫黄分の含有濃度が低い状態で効率よく回収することができる。

【0044】また、本発明によれば、該廃液から製錬用

フラックスとして利用可能なフッ化カルシウムを回収

することも可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法を具体的に説明するためのブロック

図

【符号の説明】

- 1 pH調整槽
- 2 廃液
- 3 塩化カルシウム
- 4 カルシウム含有アルカリ
- 5 沈殿物の一部（接種剤）
- 7 シックナー
- 8 上澄み液
- 9 中和槽
- 10 11 沈殿物の残部
- 13 浮遊選鉱機
- 14 アルカリ
- 15 金属水酸化物
- 17 脱水工程
- 18 金属酸化物含有スラッジ
- 19 浮鉱
- 20 沈鉱

【図1】

